



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08276533 A**(43) Date of publication of application: **22.10.96**

(51) Int. Cl.

**B32B 15/08**  
**C23C 22/00**(21) Application number: **07082392**(71) Applicant: **NIPPON PAINT CO LTD**(22) Date of filing: **07.04.95**(72) Inventor: **ITOU TAKEYASU**(54) **COATED SHEET METAL**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To prevent corrosion of a sheet metal by obtaining high adhesion of the sheet metal to a thermoplastic film by a method wherein a chemical conversion treated film in which at least one piece of a specific etching pit is provided, and a metallic compound is contained, is formed on its surface, and a resin film is further laminated on the chemical conversion treated film.

**CONSTITUTION:** At least one piece of an etching pit of  $1.0\mu\text{m}$  maximum width per  $1\mu\text{m}^2$  of a surface is provided. A chemical conversion treated film containing

a metallic compound which contains at least one kind selected from chromium, titanium, and zirconium is formed on the surface. Further, a thermoplastic resin film is fixed by pressure onto the chemical conversion treated film to form a coated sheet. The etching pit herein is called a bearing pit by another name, which indicates a polyhedron small hole (a pit) enclosed by a low index surface generated when a metal is dissolves with a suitable etching solution or it is anode dissolved at low overvoltage, and its form depends on a structure of the metal, and a surface bearing, which is called an etching figure.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11)特許出願公開番号

特開平8-276533

(43)公開日 平成8年(1996)10月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	K
				N
C 2 3 C 22/00			C 2 3 C 22/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-82392

(22)出願日 平成7年(1995)4月7日

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72)発明者 伊東 威安

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本

ペイント株式会社東京事業所内

(74)代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

(54)【発明の名称】 被覆金属板

(57)【要約】

【目的】 高度のフィルム密着性を有し、飲料缶等の成形に好適な被覆金属板及びその製造方法を提供する。

【構成】 0.3mm厚のアルミニウム合金板を脱脂し、水洗し、クロムイオン、リン酸イオン及びフッ素イオンを含む化成処理液で40℃、2秒間スプレーで化成処理を行い、水洗、乾燥して、0.04~0.2μm幅のエッチ・ピットを1.3個/平方μm有し、かつ化成皮膜の形成されたアルミニウム合金板を得た。この合金板に熱圧着ロール表面温度170℃でPETフィルムを熱圧着し、PET被覆金属板を形成した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面の1平方 $\mu\text{m}$ 当たり最大幅1.0 $\mu\text{m}$ までのエッチ・ピットを少なくとも1個以上有し、かつ該表面に金属化合物を含む化成処理皮膜が形成され、更に前記化成処理皮膜の上に樹脂フィルムが積層されることを特徴とする被覆金属板。

【請求項2】 表面の1平方 $\mu\text{m}$ 当たり最大幅1.0 $\mu\text{m}$ までのエッチ・ピットを少なくとも1個以上有し、かつ該表面にクロム、チタン及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1種以上の金属を含有する金属化合物を含む化成処理皮膜が形成され、更に前記化成処理皮膜の上に熱可塑性樹脂フィルムが圧着されることを特徴とする被覆金属板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は被覆金属板及びその製造方法、特に金属板と熱可塑性フィルムとを熱圧着した時の密着性、特に接着プライマーなしに金属板と熱可塑性フィルムを熱圧着した時の密着性が改良された被覆金属板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ブルトップの缶詰や飲料缶等の食品用の金属容器の分野では、内容物中への金属の溶出抑制及び金属の腐食防止の見地から、金属容器の表面に有機樹脂フィルムを施すことが不可欠となっている。

【0003】有機樹脂の被覆を行う方法としては、有機樹脂の溶液や分散液を塗布する方法、有機樹脂の粉体を塗布して熱処理を行う方法、あるいは熱可塑性樹脂のフィルムを熱圧着する方法が知られている。

【0004】上記方法の中で、熱可塑性フィルムの熱圧着による被覆は、溶剤の揮発によって形成された塗膜と異なり、皮膜のピンホールが少なく、防食性に優れている。また、溶剤を使用しないため、低公害である。更に、塗膜乾燥工程が不要なため、工程を簡略化することができ、省スペース、省エネルギーで被覆金属板を製造することができる。従って、熱可塑性フィルムの熱圧着による被覆は、上記のような利点を有するため、近年広く利用されている。

【0005】一般に、金属板に直接熱可塑性樹脂フィルムを熱圧着すると、金属板と熱可塑性樹脂フィルムとの接着強度は、非常に低い。従って、通常、金属板または熱可塑性樹脂フィルムのいずれか一方に、接着プライマーと呼ばれる熱硬化性樹脂を施し、次いで熱圧着を行うシステムが採用されている（例えば、特公昭62-10188号公報）。

【0006】しかしながら、接着プライマーを用いると、接着プライマーの塗布後の乾燥工程が必要となり、被覆金属板の製造工程が煩雑となる。このため、製造コストが高くなる。また、接着プライマーを用いても、金属板と接着プライマーとの界面で剥離が生じるか、また

は接着プライマー層自体が凝集破壊するか、のいずれかによって接着破壊が生ずることが知られている。

【0007】そこで、特公平6-51383号公報の「被覆金属板の製造方法」には、接着プライマーを用いずに金属板と熱可塑性樹脂フィルムとの高密着性を得るために、前処理として金属板表面の98%以下を樹脂表面処理剤で被覆し、これにより、金属板表面に樹脂表面処理剤で被覆された部分と未被覆部分とを形成して、その後、熱可塑性樹脂フィルムを圧着する製造方法が開示されている。この方法によれば、被覆金属板において、表面処理剤-金属板の界面剥離や表面処理剤の凝集破壊による接着破壊を生じる表面処理剤介在接着構造と、金属板-熱可塑性フィルムの界面剥離によって接着破壊を生じる表面処理剤不在接着構造とが混在するため、何らかの原因で局部的に接着破壊が開始されても、必ず面方向に存在する異種の接着構造で接着破壊を食い止めることができる。従って、接着破壊が伝播することを抑制でき、顕著な接着強度の有する被覆金属板を製造できる。

【0008】また、特開平1-230787号公報の「塗膜密着性の優れた缶蓋用アルミニウム合金板の製造方法」には、本出願の熱可塑性フィルムの熱圧着とは目的が異なっているが、塗装時の密着性を改善する方法として、アルミニウム合金板の塗装下地リン酸クロメート処理の薬液組成を調整して圧延材表面に多数のエッチ・ピットを形成して、更に塗装前に低温加熱処理を施す方法が開示されている。具体的には、処理浴としてクロム酸に対する弗酸の濃度比を0.28~0.7とし、処理されたアルミニウム合金板表面に最大径0.1~1.0 $\mu\text{m}$ のピットが4 $\mu\text{m}$ 角中に8個以上有するようになると、表面積が大きくなり、塗膜のアンカー効果となり塗膜の密着性が改善される技術である。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭62-10188号公報及び特公平6-51383号公報に開示された被覆金属板の製造方法では、金属板表面に化成処理が施されていないか、化成処理が施された上に樹脂表面処理を更に施すことになる。

【0010】前者の場合、熱可塑性フィルムは、上述したように、数は少ないがピンホールが発生する。このフィルムのピンホールを介して腐食性物質（例えば、飲料液中の塩素イオン）は、金属板表面に向かって侵入してくる。

【0011】従って、金属板に有機表面処理剤によって被覆されていない部分、すなわち表面処理剤不在接着構造では、ピンホールから侵入した腐食性物質が直接金属板表面に接触する。このため、金属板が表面から徐々に腐蝕されてしまい、食品用の金属容器として適さないものになってしまうという問題点があった。

【0012】後者の場合には、製造工程が繁雑となり、製造コストが高くなる。

【0013】また、特開平1-230787号公報の開示技術を熱可塑性フィルムの熱圧着下地として適用した場合、リン酸クロメート処理皮膜量が多すぎると、密着性が大幅に劣化する。一般的な適性処理皮膜量としてはクロム付着量換算で10~100mg/m<sup>2</sup>である。当該技術では弗酸をクロム酸との濃度比で通常処理よりも多い0.28~0.7添加した浴で処理することが開示されている。しかしこの場合、当該明細書中にも記載されているが、弗酸はリン酸クロメート処理皮膜の生成促進の役目をなしているため、付着速度が早すぎ、皮膜量のコントロールができない。例えば処理時間を短くすれば皮膜量は少なくなるが、好ましいエッチ・ピットが生成しない。また、浴温度を下げて同様である。

【0014】本発明は、上記従来の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、金属板と熱可塑性フィルムとの高密着性を得ると共に、金属板の腐蝕を防止する被覆金属板を提供することであり、工業的に安定して生産できる被覆金属板を提供することにある。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の本発明は、表面の1平方μm当たり最大幅1.0μmまでのエッチ・ピットを少なくとも1個以上有し、かつ該表面に金属化合物を含む化成処理皮膜が形成され、更に前記化成処理皮膜の上に樹脂フィルムが積層される被覆金属板である。

【0016】また、請求項2記載の発明は、表面の1平方μm当たり最大幅1.0μmまでのエッチ・ピットを少なくとも1個以上有し、かつ該表面にクロム、チタン及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1種以上の金属を含有する金属化合物を含む化成処理皮膜が形成され、更に前記化成処理皮膜の上に熱可塑性樹脂フィルムが圧着される被覆金属板である。

【0017】ここで、エッチ・ピットとは、別名を方位ピットといわれ、金属を適当なエッチング液で溶解するか、あるいは低過電圧でアノード溶解するときに生成する低指数面で囲まれた多面体小孔（ピット）をいい、その形態は金属の構造、表面方位に依存し食像（etching figure）と呼ばれる。例えば、面心立方金属の場合、

（100）面では4角、（111）面では3角または6角の逆ピラミッド形のエッチ・ピットが観測される。

【0018】なお、本発明において、エッチ・ピットの大きさを径ではなく、幅によって表示する。すなわち、エッチ・ピットが小さいうちはピット（孔）であるが、ピットがある程度大きくなるとピット同士が連結して溝のようになるからである。従って、本発明においてエッチ・ピットの最大幅とは、ピットが単独の孔である場合には、その最大径をいい、一方ピットが連結して溝を形成する場合には、その最大幅をいう。

【0019】また、本発明に用いる金属板は、箔またはシート状のものであり、例えば飲料缶や缶詰等の食品用

金属容器に用いられる金属板としては、JISで規格された3002、3004等のアルミニウム板やJISで規格された5052、5182等のアルミニウム合金板等が挙げられる。

【0020】化成処理浴に含有される金属化合物は、クロム、チタン及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1種以上の金属を含有する金属化合物である。

【0021】また、金属板表面に形成されるエッチ・ピットの大きさは、最大幅1.0μmまでであることが好ましいが、より好ましくは最大幅0.01~0.8μmであり、更に好ましくは最大幅0.05~0.5μmである。金属板表面に形成されるエッチ・ピットは、最大幅1.0μmを越えると、食品用金属容器に加工する際に発生するキズ又は割れの原因となり好ましくない。

【0022】本発明において、エッチ・ピットは、化成被覆工程又は化成被覆工程の前工程で形成されればよい。化成皮膜工程の前工程としては、脱脂工程が一般的である。この場合、脱脂剤の種類、濃度、温度、処理時間、処理方法などにより形成されるエッチ・ピットの大きさや数は異なるが、最大幅が1.0μmまでで、1平方μm当たり1個以上のエッチ・ピットが形成されればよい。

【0023】また、本発明における熱可塑性樹脂フィルムは、金属板に対して熱接着性を示す樹脂フィルムであれば、いずれの樹脂フィルムを用いてもよく、食品用金属容器に要求される名種・特性に応じて種々のフィルムを選択して使用することができる。これに限定されるものではないが、好適な熱可塑性樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート、ポリエチレンテレフタレート／アジベート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレート／テレフタレート等を含有するポリエステルフィルム、あるいはエチレンテレフタレート単位が50モル%以上を占め、グリコール類、ジカルボン酸類と共重合した共重合ポリエステルフィルム、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、エチレン-アクリル酸エステル共重合体等のポリオレフィンフィルムが挙げられる。特に、ポリエチレンテレフタレートを含有するポリエステルフィルム、あるいはエチレンテレフタレート単位を50モル%以上含みグリコール類、ジカルボン酸類と共重合した共重合ポリエステルフィルムで2軸延伸したフィルムが好ましい。これらのフィルムを純アルミニウム板またはアルミニウム合金板に熱圧着する際に、金属表面に1.0μm以内の幅のエッチ・ピットを1平方μm当たり1個以上形成されていれば、熱圧着による金属板と熱可塑性樹脂フィルムとの密着性が格段に向上する。

## 【0024】化成処理型被覆金属板の製造方法

本発明の化成処理型被覆金属板の製造工程は、以下のような流れである。

【0025】すなわち、①予備脱脂→②脱脂→③多段水洗→④化成処理→⑤多段水洗→⑥純水洗→⑦乾燥→⑧熱可塑性樹脂フィルムの熱圧着、であって、エッチ・ピットが形成されるのは、工程②、工程④、または工程②と工程④である。

【0026】本発明の化成処理型被覆金属板の製造方法において、上記工程②及び／又は工程④でエッチ・ピットの形成を促進させる添加成分として、例えばハロゲンイオンが挙げられ、使用できるハロゲンイオンとしては、フッ素イオン ( $F^-$ )、塩素イオン ( $Cl^-$ )、臭素イオン ( $Br^-$ ) が挙げられる。これらのうち、好ましいものは、フッ素イオン ( $F^-$ ) 又は臭素イオン ( $Br^-$ ) である。なお、塩素イオンの場合、エッチ・ピットの形成促進効果が大きすぎるため、エッチ・ピットの最大幅を  $1.0 \mu m$  までに制御することが難しい。

【0027】上記ハロゲンイオンの供給源は、フッ素イオン ( $F^-$ ) の場合、 $NaF \cdot HF$ 、 $KF$ 、 $KF \cdot HF$ 、及び工程④で処理液に含有するクロム、チタン及びジルコニウムのフッ素化合物から供給されるフッ素イオンでもよく、例えば  $H_2TiF_6$ 、 $H_2ZrF_6$ 、 $(NH_4)_2TiF_6$ 、 $(NH_4)_2ZrF_6$  から解離するフッ素イオンが挙げられる。また、塩素イオン ( $Cl^-$ ) の場合、 $HCl$ 、 $NaCl$ 、 $KCl$  が挙げられる。また、臭素イオン ( $Br^-$ ) の場合、 $HBr$ 、 $NaBr$ 、 $KBr$  が挙げられる。尚、工程④で用いられるハロゲンイオンは、金属板表面のエッチ・ピットの形成を促進すると共に、化成処理膜の形成も促進する。

【0028】また、本発明の表面被覆を行う工程 (工程④) において、化成処理剤に含有される金属化合物は、クロム、チタン及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1種以上の金属を含有する金属化合物であって、クロムを含む金属化合物としては、 $CrO_3$  が挙げられる。チタンを含む金属化合物としては、 $H_2TiF_6$ 、 $(NH_4)_2TiF_6$  が挙げられる。また、ジルコニウムを含む金属化合物としては、 $H_2ZrF_6$ 、 $(NH_4)_2ZrF_6$  が挙げられる。更に、化成処理剤には、リン酸イオンが存在する。リン酸イオンの供給源としては、 $H_3PO_4$  が挙げられる。

【0029】工程④でエッチ・ピットを形成する場合、エッチ・ピットの大きさや1平方  $\mu m$  当たりの数は、主として化成処理時間と活性ハロゲンイオン濃度、例えば活性フッ素イオン濃度と化成処理温度の三者の組み合わせに影響される。

【0030】化成処理温度は、 $50^\circ C$  未満であることが好ましく、より好ましくは  $5 \sim 45^\circ C$  である。 $50^\circ C$  以上で処理すると、形成されるエッチ・ピットの数が増減し、金属クロム等の皮膜付着量が増大する。すなわち、

エッチング反応よりも化成処理反応が優勢となるためである。

【0031】ハロゲンイオンとしてフッ素イオンを例とすると、フッ素イオン濃度は、添加されたフッ素イオン濃度ではなく、活性フッ素イオン濃度、すなわち浴中で解離している  $F^-$  濃度によって、エッチ・ピットの形成が影響される。活性フッ素イオン濃度は、 $500 \sim 4000 ppm$  が好ましい。活性フッ素イオン濃度が  $500 ppm$  未満の場合は、エッチ・ピットの径も小さくなり、1平方  $\mu m$  当たりの数も少なくなり、金属板と熱可塑性樹脂フィルムとの密着性が劣化する。一方、活性フッ素イオン濃度が  $4000 ppm$  を越えると、エッチ・ピットの径が大きくなり過ぎ、同時に化成皮膜の密着性及び耐食性が不良となる。ここで、この濃度は、浴の  $pH$ 、温度によって影響されるが、フッ素イオン電極法で簡単に測定されるので、フッ素化合物を添加しながら活性フッ素イオン濃度をコントロールすることができる。

【0032】化成処理時間は、長くすると、エッチング反応を促進し、エッチ・ピットの径及び1平方  $\mu m$  当たりの数が増大すると共に、化成皮膜付着量も増大する。通常化成処理時間は、 $1 \sim 30$  秒未満が好ましい。化成処理時間が  $30$  秒になると、化成皮膜が  $200 mg/m^2$  以上となり、皮膜自体の強度が低下する。一般に、化成皮膜量は、 $100 mg/m^2$  が好ましいからである。これにより、金属板と熱可塑性樹脂フィルムとの密着性、耐食性が劣化する。

## 【0033】塗布型化成処理による被覆金属板の製造方法

本発明の塗布型表面処理による被覆金属板の製造工程は、以下のような流れである。

【0034】すなわち、①予備脱脂→②脱脂→③多段水洗→④乾燥→⑤塗布型化成処理→⑥乾燥→⑦熱可塑性樹脂フィルムの熱圧着、であって、エッチ・ピットが形成されるのは、主に工程②である。しかし、塗布型化成処理においてロールコートでなく、浸漬後ロール絞り等により塗布を行う場合には、工程⑤、または工程②と工程⑤でもエッチ・ピットが形成されることもある。

【0035】塗布型化成処理方法としては、一般的なのはロールコートである。この場合、塗布  $weight$  量は、数  $g/m^2$  と少なく、更に塗布スピードは、例えば  $50 \sim 200 m/min$ 、と速いため、化成処理剤を塗布してから乾燥するまでの時間は数秒である。この間に金属表面は多少エッチングされるが、エッチ・ピットの幅や1平方  $\mu m$  当たりの数は少なく、不十分である。従って、ロールコートの場合は、脱脂工程 (工程②) で主にエッチ・ピットを形成する。

【0036】一方、化成処理浴に浸漬後ロールで絞る場合には、上記工程⑤において、エッチングが促進され、脱脂工程 (工程②) で不十分なエッチングであっても、この工程⑤において、エッチ・ピットの幅や1平方  $\mu m$

当たりの数が所望の範囲に入る可能性がある。

【0037】脱脂工程(工程②)におけるエッチ・ピットの形成の条件は、所望のエッチ・ピットの幅及びその数が得られる条件であれば、特定されない。エッチ・ピットの形成の条件は、一般に脱脂剤の濃度と処理時間と処理温度の三者の關係に依存し、これらの組み合わせを変化させることによって所望のエッチ・ピットを得ることができる。ただし、アルミニウム合金板でエッチ・ピットを形成する場合、例えばマグネシウムを含有するアルミニウム合金板(JISで規格された5052材)を脱脂する場合には、アルカリ脱脂よりも酸脱脂が望ましい。この場合、アルカリには溶解しない金属が金属板の表面に残り、金属板の耐食性、密着性が劣化することがあるためである。

【0038】本発明の塗布型表面処理による被覆金属板の製造方法において、上記工程⑤で使用されるハロゲンイオンは、フッ素イオン( $F^-$ )、塩素イオン( $Cl^-$ )、臭素イオン( $Br^-$ )である。また、ハロゲンイオンの供給源は、上述と同様であるので、説明を省略する。なお、塗布型ロールコート化成処理による被覆金属板の製造方法において、フッ素は、エッチングを主目的としないので、活性フッ素イオンでなくてもよい。

【0039】また、本発明の表面被覆を行う工程(工程⑤)において、化成処理剤に含有される金属化合物は、クロム、チタン及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1種以上の金属を含有する金属化合物であって、クロムを含む金属化合物としては、 $CrF_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Cr(NO_3)_3 \cdot nH_2O$  ( $n=0, 3, 7, 5, 9, 12, 5$ )、 $Cr(OH)(NO_3)_2$ 、 $Cr(OH)_2NO_3$ 、 $CrPO_4 \cdot 6H_2O$ 、 $CrF_3 \cdot 4H_2O$  が挙げられる。チタンを含む金属化合物としては、 $H_2TiF_6$ 、 $(NH_4)_2TiF_6$  が挙げられる。また、ジルコニウムを含む金属化合物としては、 $H_2ZrF_6$ 、 $(NH_4)_2ZrF_6$  が挙げられる。更に、化成処理剤には、リン酸イオンが存在する。リン酸イオンの供給源としては、 $H_3PO_4$  が挙げられる。

【0040】本発明で使用する水溶性又は水分散性樹脂は、上記金属化合物によってゲル化しない樹脂であれば特に限定しないが、好ましくはカルボキシル基含有アクリル樹脂、特にポリアクリル酸樹脂が好ましい。

#### 【0041】

【作用】本発明によれば、金属板が最大幅1.0 $\mu m$ までのエッチ・ピットを一定個数以上有するので、熱可塑性樹脂フィルムに圧着する金属板の表面積を増大させることができる。これにより、金属板と熱可塑性フィルムとの密着性を向上させることができる。

【0042】また、金属板に熱可塑性樹脂フィルムを熱圧着する際、空気が金属板と熱可塑性樹脂フィルムとの間に巻き込まれると密着性が阻害される。しかし、本発明のように、エッチ・ピットが表面に形成された場合、

巻き込まれた空気がエッチ・ピットに密閉される。このため、より金属板と熱可塑性フィルムとの密着性が向上すると推定される。

【0043】一般に、熱圧着時の熱可塑性樹脂フィルムは収縮するため、内部応力が発生し、金属板と熱可塑性樹脂フィルムとの密着性が阻害される。しかし、エッチ・ピットを金属板の表面に形成しておけば、特に熱圧着時の収縮による熱可塑性樹脂フィルムの内部応力が緩和できる。これにより、金属板と熱可塑性フィルムとの密着性を向上させることができる。

#### 【0044】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

#### 【0045】(1)化成処理型被覆金属板の製造方法 実施例1～10及び比較例1～3

これらの実施例および比較例は、下記の処理条件で製造した被覆金属板に関し、後述の評価方法によりフィルム密着性を評価した。

【0046】被覆金属板の製造の処理条件：0.3mmの厚みのアルミニウム合金JIS5052材に対して、1.5%水溶液の「サーフクリーナー322N-8」(日本ペイント(株)社製)を処理温度70℃、5秒間スプレーして、脱脂を行う。

【0047】その後、水洗して、表1に示した化成処理液にて処理温度40℃で2秒間または7秒間スプレーにより化成処理を行う。更に、水洗、純水洗を行い、80℃で60秒間乾燥させる。そして、金属板接着側を低融点ポリエチレンテレフタレートとした2軸展伸ポリエチレンテレフタレートフィルムをロール表面温度170℃、190℃の2水準によって、線圧を50kg/cmに固定して熱ロール圧着を行った。

#### 【0048】実施例11

被覆金属板の製造の処理条件：0.3mmの厚みのアルミニウム合金JIS5052材に対して、2.0%水溶液の「サーフクリーナー322N-8」(日本ペイント(株)社製)を処理温度70℃、60秒間スプレーして、脱脂を行う。その後、水洗して、表1に示した化成処理液にて処理温度40℃で2秒間スプレーにより化成処理を行う。そして、上記実施例1～10及び比較例1～3に準拠して処理を行い、更に上記実施例1～10及び比較例1～3に準拠して熱可塑性樹脂フィルムを熱圧着した。

【0049】次に、上記製造方法による被覆金属板の評価方法について述べる。評価方法は、熱可塑性樹脂フィルムを圧着する前の金属板の表面のエッチ・ピットの数と、熱可塑性樹脂フィルムを圧着した後の被覆金属板のレトルト密着性との2点について、行った。

#### 【0050】評価方法：

①エッチ・ピットの幅及び1平方 $\mu m$ 当たりの数：化成処理、水洗等の後の乾燥後、金属板表面を1万倍で走査

電子顕微鏡 (SEM) で観察して、25平方 $\mu\text{m}$ の表面上にあるエッチ・ピットの幅を測り、更に25平方 $\mu\text{m}$ の表面上にあるエッチ・ピットの数から1平方 $\mu\text{m}$ 当たりの数を計算した。なお、エッチ・ピットが溝状の場合には、1本溝を1個と数えることとした。

【0051】②レトルト密着性：熱可塑性樹脂フィルムを熱圧着した金属板をシェル加工し、125℃の加圧蒸気に30分間晒した後、シェル加工した被覆金属板の外\*

\*面のフィルム剥離の度合いからフィルム密着性を評価した。尚、シェル加工とは、缶等の底面に円周の設けられた曲げ加工をいう。

【0052】○：円周で剥離なし

△：円周で一部剥離があるが、実用性有り

×：円周で全面剥離

【表1】

		化 成 処 理 液 の 組 成					化成 スプレー 処理	エッチ・ピット の径 ( $\mu\text{m}$ )	1平方 $\mu\text{m}$ 当たりの エッチ・ピット の数	熱圧着ロール温度 における レトルト密着性	
		Cr <sup>6+</sup> (ppm)	Ti <sup>4+</sup> (ppm)	Zr <sup>4+</sup> (ppm)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ppm)	F <sup>-</sup> ppm				170℃	190℃
実 施 例	1	3000	—	—	15000	2000	40℃×20	0.04~0.2	1.3	△	○
	2	3000	—	—	15000	3000	40℃×20	0.04~0.5	4.2	△	○
	3	3000	210	—	15000	3000	40℃×20	0.04~0.5	4.0	○	○
	4	3000	410	—	15000	3000	40℃×20	0.04~0.5	3.9	○	○
	5	3000	820	—	15000	3000	40℃×20	0.04~0.5	2.5	○	○
	6	3000	820	—	15000	4000	40℃×20	0.04~0.5	4.0	○	○
	7	3000	—	230	15000	3000	40℃×20	0.04~0.5	4.1	○	○
	8	3000	—	440	15000	3000	40℃×20	0.04~0.5	4.0	○	○
	9	3000	—	880	15000	3000	40℃×20	0.04~0.5	2.7	○	○
	10	—	300	—	500	2000	40℃×70	0.04~0.5	3.1	○	○
	11	—	—	880	15000	1000	40℃×20	0.04~0.5	1.2	△	○
比 較 例	1	3000	—	—	15000	1000	40℃×20	0.04~0.2	0.2	×	×
	2	3000	—	—	15000	4500	40℃×20	0.1~1.2	4.3	×	×
	3	—	300	—	500	720	40℃×70	0.04~0.2	0.2	×	×

これらの結果から、本発明の被覆金属板及びその製造方法によれば、フィルム密着性の良好な被覆金属板が得られる。また、熱圧着ロール温度を比較的高く(190℃)すると、レトルト密着性はより高くなる。

【0053】(2)塗布型表面処理による被覆金属板の製造方法

実施例12~14

これらの実施例および比較例は、下記の処理条件で製造した被覆金属板に関し、上述の評価方法によりフィルム密着性を評価した。

【0054】被覆金属板の製造の処理条件：0.3mmの厚みのアルミニウム合金JIS5052材に対して、3.5%水溶液の「サーフクリーナー-NHC100A」(日本ペイント(株)社製)と0.8%水溶液の「サーフクリーナー-NHC100M」(日本ペイント(株)社製)との混合液を処理温度70℃、60秒間スプレーして、脱脂を行う。その後、水洗して、表2に示した化成処理液を用いて、リバース・ロールによりクロム、チタン、ジルコニウムが3~10mg/m<sup>2</sup>になるように金属板に化成処理を行う。なお、ポリアクリル酸樹脂は、「ジュリマーAC-10L」(日本純薬(株)製)N.V.40%が好適であり、濃度3000ppmの「ジュリマーAC-10L」を0.75重量%、化成処理剤に添加する。更に、水洗、純水洗を行い、80℃で60秒間乾燥させる。そして、金属板性接着側を低融点ポリエチレンテレフタレートとした2軸展伸ポリエチレンテレフタレートフィルムをロール表面温度170℃、190℃の

2水準によって、縮圧を50kg/cmに固定して熱ロール圧着を行った。

【0055】実施例15

被覆金属板の製造の処理条件：0.3mmの厚みのアルミニウム合金JIS5052材に対して、1.5%水溶液の「サーフクリーナー-322N-8」(日本ペイント(株)社製)を処理温度70℃、30秒間スプレーして、脱脂を行う。その後、水洗して、表2に示した化成処理液を用いて、リバース・ロールによりクロムが3~10mg/m<sup>2</sup>になるように金属板に化成処理を行う。なお、ポリアクリル酸樹脂は、「ジュリマーAC-10L」(日本純薬(株)製)N.V.40%が好適であり、濃度3000ppmの「ジュリマーAC-10L」を0.75重量%、化成処理剤に添加する。その後、上記実施例12~14に準拠して処理を行い、更に上記実施例12~14に準拠して熱可塑性樹脂フィルムを熱圧着した。

【0056】実施例16

被覆金属板の製造の処理条件：0.3mmの厚みのアルミニウム合金JIS5052材に対して、1.0%水溶液の「サーフクリーナー-322N-8」(日本ペイント(株)社製)を処理温度60℃、5秒間スプレーして、脱脂を行う。

【0057】その後、以下に示す酸洗を行い、表2に示した化成処理液を用いて、リバース・ロールによりクロムが3~10mg/m<sup>2</sup>になるように金属板に化成処理を行う。なお、ポリアクリル酸樹脂は、「ジュリマーA

C-10L」(日本純薬(株)製)N.V.40%が好適であり、濃度3000ppmの「ジュリマーAC-10L」を0.75重量%、化成処理剤に添加する。その後、上記実施例12~14に準拠して処理を行い、更に上記実施例12~14に準拠して熱可塑性樹脂フィルムを熱圧着した。

【0058】酸洗条件：硫酸5000ppm、弗酸1000ppmの水溶液を25℃で3秒間スプレーして、酸洗を行う。

#### 【0059】比較例4

被覆金属板の製造の処理条件：0.3mmの厚みのアルミニウム合金JIS5052材に対して、1.0%水溶液の「サーフクリーナー322N-8」(日本ペイント(株)社製)を処理温度60℃、5秒間スプレーして、\*

\*脱脂を行う。

【0060】その後、水洗して、表2に示した化成処理液を用いて、リバース・ロールによりクロムが3~10mg/m<sup>2</sup>になるように金属板に化成処理を行う。なお、ポリアクリル酸樹脂は、「ジュリマーAC-10L」(日本純薬(株)製)N.V.40%が好適であり、濃度3000ppmの「ジュリマーAC-10L」を0.75重量%、化成処理剤に添加する。その後、上記実施例12~14に準拠して処理を行い、更に上記実施例12~14に準拠して熱可塑性樹脂フィルムを熱圧着した。

【0061】

【表2】

		製 造 条 件				エッチ・ピットの径 (μm)	1平方μm 当たりの エッチ・ピット の数	塗 布 型 成 理 液 の 組 成						熱圧着ロール温度 における レトルト密着性	
		脱 脂 剤	濃度 (%)	処理 温度 (℃)	スプレー 処理 時間 (秒)			Cr <sup>3+</sup> (ppm)	Ti <sup>4+</sup> (ppm)	Zr <sup>4+</sup> (ppm)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ppm)	P <sup>-</sup> (ppm)	#1716液・ 樹脂 (ppm)	170℃	190℃
実 施 例	12	チ-フ-チ-NBC100A/100M	3.5/0.5	70	80	0.04~0.5	1.2	9000	-	-	6600	10200	3000	○	○
	13	チ-フ-チ-NBC100A/100M	3.5/0.5	70	60	0.04~0.5	1.2	-	9000	-	6600	12000	3000	△	○
	14	チ-フ-チ-NBC100A/100M	3.5/0.5	70	60	0.04~0.5	1.2	-	-	9000	6600	11000	3000	△	○
	15	チ-フ-チ-322N8	1.5	70	30	0.04~0.5	1.1	9000	-	-	6600	10200	3000	△	○
	16	チ-フ-チ-322N8	1.0	60	5	0.04~0.5	4	9000	-	-	6600	10200	3000	○	○
比 較 例	4	チ-フ-チ-322N8	1.0	60	5	0.04~0.5	0.2	9000	-	-	6600	10200	3000	×	×

\*) ポリアクリル酸樹脂：ジュリマーAC-10L(日本純薬(株)製)

これらの結果から、本発明の被覆金属板及びその製造方法によれば、フィルム密着性の良好な被覆金属板が得られる。また、熱圧着ロール温度を比較的高く(190℃)すると、レトルト密着性はより高くなる。

【0062】本発明の製造方法による被覆金属板は、各種包装容器やその蓋の形成素材として使用し得る他に、各種家具、各種装置のハウジング、あるいは家屋の内装材または外装材の用途に使用することができる。

【0063】更に、本発明の好ましい他の実施態様を以下に示す。

【0064】1. 表面の1平方μm当たり最大幅1.0μmまでのエッチ・ピットを少なくとも1個以上有し、かつ該表面にクロム、チタン及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1種以上の金属を含有する金属化合物と水溶性又は水分散性樹脂を含む化成処理皮膜が形成され、更に前記化成処理皮膜の上に熱可塑性樹脂フィルムが圧着される被覆金属板である。

【0065】2. ハロゲンイオンの少なく一種とクロム、チタン及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1

種以上の金属を含有する金属化合物と含む化成処理剤によって、金属板表面に1平方μm当たり最大幅1.0μmまでのエッチ・ピットを少なくとも1個以上形成し、かつ化成被覆を行う工程と、エッチ・ピットが形成された化成被覆された金属板表面に熱可塑性樹脂フィルムが圧着する工程と、を含む被覆金属板の製造方法である。

【0066】3. 金属板表面に1平方μm当たり最大幅1.0μmまでのエッチ・ピットを少なくとも1個以上形成する工程と、前記エッチ・ピットが形成された金属板の表面に、クロム、チタン及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1種以上の金属を含有する金属化合物とポリアクリル酸樹脂を含む化成処理剤によって化成処理を行う工程と、化成処理された金属板表面に熱可塑性樹脂フィルムが圧着する工程と、を含む被覆金属板の製造方法である。

【0067】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る被覆金属板によれば、金属板が最大幅1.0μmまでのエッチ・ピットを一定個数以上有するので、熱可塑性樹脂フィルム

13

に圧着する金属板の表面積を増大させることができる。これにより、金属板と熱可塑性フィルムとの密着性を向上させることができる。

【0068】また、金属板に熱可塑性樹脂フィルムを熱圧着する際、空気が金属板と熱可塑性樹脂フィルムとの間に巻き込まれると密着性が阻害される。しかし、本発明のように、エッチ・ピットが表面に形成された場合、巻き込まれた空気がエッチ・ピットに密閉される。このため、より金属板と熱可塑性フィルムとの密着性が向上すると推定される。

【0069】一般に、熱圧着時の熱可塑性樹脂フィルムは収縮するため、内部応力が発生し、金属板と熱可塑性樹脂フィルムとの密着性が阻害される。しかし、エッチ・ピットを金属板の表面に形成しておけば、特に熱圧着時の収縮による熱可塑性樹脂フィルムの内部応力が緩和

14

できる。これにより、金属板と熱可塑性フィルムとの密着性を向上させることができる。

【0070】近年、金属板に圧着する際に、プライマーを使用しなくてもよいPET（ポリエチレンテレフタレート）、PBT（ポリブチレンテレフタレート）等のポリエチレンフィルムが多く用いられている。特に、ティンフリースチールの場合、PET等の熱可塑性樹脂フィルムを直接金属板に熱圧着してもレトルト密着性は良好である。しかし、食品用容器に用いられるアルミニウム板やアルミニウム合金板の場合は、熱圧着した熱可塑性樹脂フィルムの接着性が不十分であった。本発明のよれば、上記問題も容易に解決することができる、すなわちアルミニウム板やアルミニウム合金板の場合でも、金属板と熱可塑性フィルムとの密着性を向上させることができる。

10